

## ⑫特許公報(B2) 昭56-30850

|                        |      |         |                       |
|------------------------|------|---------|-----------------------|
| ⑪ Int.Cl. <sup>3</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | ⑭公告 昭和56年(1981) 7月17日 |
| G 03 C 1/52            |      | 6791-2H |                       |
|                        |      | 6791-2H | 発明の数 1                |
| G 03 F 7/08            | 103  | 7267-2H |                       |
| H 01 L 21/302          |      | 6741-5F |                       |
| H 05 K 3/06            |      | 6465-5F | (全4頁)                 |

1

2

## ⑮光可溶化組成物

⑯特 願 昭50-156662

⑰出 願 昭50(1975) 12月26日

公 開 昭52-80022

⑱昭52(1977) 7月5日

⑲発 明 者 喜多信行

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地

富士写真フイルム株式会社内

⑳出 願 人 富士写真フイルム株式会社

南足柄市中沼210番地

㉑代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

## ㉒特許請求の範囲

1 (a)オルトキノンジアジド化合物、(b)ノボラツク樹脂および(c)環状酸無水物からなることを特徴とする光可溶化組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は平版印刷版、多色印刷の校正刷、オーバーヘッドプロジェクター用図面、IC回路、ホトマスクの製造に適する光可溶化組成物に関するものであり、特にオルトキノンジアジド化合物とノボラツク樹脂からなる光可溶化組成物に環状酸無水物を添加して高感度化した光可溶化組成物に関するものである。

オルトキノンジアジド化合物とノボラツク樹脂からなる光可溶化組成物は非常に優れた光可溶化組成物として平版印刷版の製造やホトレジストとして工業的に用いられてきた。このオルトキノンジアジド化合物とノボラツク樹脂からなる光可溶化組成物の感光性を高める方法について今までいろいろと試みられてきたが満足すべきものは得られなかつた。たとえばオルトキノンジアジド化合物の量を少くすると、当然感度は上昇するが、それに伴って現像時における現像許容性が狭くなり、実用的でなくなるという欠点があつた。また特公昭48-12242号明細書に記載されている様

にオルトキノンジアジド化合物とノボラツク樹脂からなる光可溶化組成物に2個以上の複素環式窒素を有し少くとも複素環式窒素原子の1個は水素原子と結合しており上記の環は他の複素環式原子を含まない芳香族あるいはプソイド芳香族化合物、2-アザシクロノナン-2-オン類、インドール、キナゾリン類やテトラゾールを0.5重量%以上添加した系は確かに高感度であるが、オルトキノンジアジド化合物の量を少くした場合と同じく現像時における現像許容性が極端に狭く実用的でない。その他特公昭46-42449号明細書に記載されている様にトリフェニルメタン系色素のシアニド、ベンズアルデヒド-m-トリルヒドラジン、ハロゲン化炭化水素、アゾ色素等を添加することによつて感度を高める方法があるが、余り効果的ではない。

従つて本発明の目的はオルトキノンジアジド化合物とノボラツク樹脂からなる光可溶化組成物に第三成分を添加することによつて高感度化された光可溶化組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は上記の第三成分を添加することによつて現像許容性を狭めることなく高感度化された光可溶化組成物を提供することにある。

本発明者は種々研究を重ねた結果オルトキノンジアジド化合物とノボラツク樹脂からなる光可溶化組成物に環状酸無水物を添加することによつて高感度化された光可溶化組成物が上記目的を達成することを見出した。

本発明のオルトキノンジアジド化合物としては、特公昭43-28403号公報に記載されている1,2-ジアゾベンゾキノンスルホン酸クロライドとポリヒドロキシフェニルとのエステルまたは1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルであるのが最も好ましい。その他の好適なオルトキノンジアジド化合物としては、米国特許第3046120号および同第3188210号明

3

細書中に記載されている1,2-ジアゾベンゾキノンスルホン酸クロライドまたは1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。その他の有用なオルトキノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され、知られている。たとえば、特開昭47-5303号、同昭48-63802号、同昭48-63803号、同昭48-96575号、同昭49-38701号、同昭48-13354号、特公昭41-11222号、同昭45-9610号、同昭49-17481号公報、米国特許第2797213号、同第3454400号、同第3544323号、同第3573917号、同第3674495号、同第3785825号、英国特許第1227602号、同第1251345号、同第1267005号、同第1329888号、同第1330932号、ドイツ特許第854890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

本発明に使用するノボラック樹脂とは、アルカリ水溶液可溶性のノボラック樹脂をさし、フェノール類とホルムアルデヒドを酸性触媒の存在下に縮合させてえられるものである。このようなノボラック樹脂としては、フェノールホルムアルデヒド縮合樹脂、クレゾールホルムアルデヒド縮合樹脂、p-tert-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノール変性キシレン樹脂などを代表例としてあげることができる。

全組成物中のオルトキノンジアジド化合物の量は10~50重量%で、より好ましくは20~40重量%である。そしてノボラック樹脂の配合量は全組成物中の45~79重量%で、好ましくは50~70重量%である。

本発明においてオルトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなる光可溶化組成物に添加される環状酸無水物としては、たとえば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシムテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フエニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物の添加量は全組成物中の1から15重量%で、好ましくは4から8重量%である。この範囲での環状酸

4

無水物の添加量で現像時における現像許容性は実用的に問題でなく、感度を最大3倍程度高めることが出来る。環状酸無水物の添加量が1重量%以下ではその効果はほとんど認められず、また15重量%以上では現像時における現像許容性を著しく低下させる。

本発明の組成物中には、充てん剤、色素、顔料などを加えることができる。充てん剤を加えることによつて塗膜の物性をより一層向上させることができるばかりでなく、感光層表面のマツト化が可能となり、画像焼付け時の真空密着性がよくなり、いわゆる焼ボケを防止することができる。このような充てん剤としては、タルク粉末、ガラス粉末、粘土、デンプン、小麦粉、とうもろこし粉、テフロン粉末等がある。色素、顔料は画像の着色として特に重要である。この時、感光性組成物中に添加する色素および顔料の選択および量が、とくに重要となる。好適な色素として油溶性色素および塩基性色素がある。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラツクBY、オイルブラツクBS、オイルブラツクT-505（以上、オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット、ローダミンB、マラカイトグリーン、メチレンブルーなどをあげることができる。

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、トルエン、酢酸エチルなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。そして、上記成分中の濃度（固形分）は、2~50重量%である。また、塗布量は一般的に固形分として0.5~3.0g/mlが適量である。塗布量が少くなるにつれ感光性は大になるが、感光膜の物性は低下する。

本発明の組成物を平版印刷版の製造に使用するのに適した支持体としては、親水化処理したアルミニウム板、たとえばシリケート処理アルミニウム板、陽極酸化アルミニウム板、砂目立てしたアルミニウム板、シリケート電着したアルミニウム

板があり、その他亜鉛板、ステンレス板、クローム処理鋼板、親水化処理したプラスチックフィルムや紙を上げることが出来る。また印刷用校正版、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム、第2原図用フィルムの製造に適する支持体としてはポリエチレンテレフタレートフィルム、トリアセテートフィルム等の透明フィルムや、これらのプラスチックフィルムの表面を化学的あるいは物理的にマツト化したものをあげることが出来る。ホトマスク用フィルムの製造に適する支持体としてはアルミニウム、アルミニウム合金やクロムを蒸着させたポリエチレンテレフタレートフィルムや着色層をもうけたポリエチレンテレフタレートフィルムをあげることが出来る。またホトレジストとして上記以外の種々の支持体上に本発明の光可溶化組成物を塗布して使用される。

本発明の感光性組成物にたいする現像液としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%になるように添加される。

また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じ界面活性剤やアルコールなどのような有機溶媒を加えることもできる。

つぎに、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。なお、下記実施例におけるパーセントは、とくにことわらない限り、すべて重量%である。

#### 実施例 1

厚さ0.15mmの2Sアルミニウム板を80℃に保つた第三リン酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬させて脱脂し、ナイロンブラシで砂目立てした後、硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマツト処理を行つた。このアルミニウム板を70℃のケイ酸ナトリウム1.5%水溶液で1分間処理してアルミニウム板Iを作製した。

このアルミニウム板Iに次の感光液を塗布し100℃において2分間乾燥を行つた。

ナフトキノーン1, 2-ジアジド-5- 0.30g

スルホニルクロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物(米国特許第3635709号実施例1に記されているもの)

クレゾールノボラック樹脂 0.97g  
テトラヒドロ無水フタル酸

添加量を下記第1表に示す

ベンジルアルコールとコロネートL 0.03g  
(日本ポリウレタン工業株式会社製)

との付加物

(コロネートL:トリメチロールプロパン1モルにトルエンジイソシアネート3モルを付加させたポリイソシアネート化合物。

オイルブルー#603 0.01g  
(オリエン化学工業株式会社製)

エチレンジクロライド 10g

酢酸2-メトキシエチル 10g

乾燥後の塗布重量は1.2~1.3g/m<sup>2</sup>であつた。

これらの感光性平版印刷版をそれぞれ30アンペアのカーボンアーク灯で70cmの距離から露光、DP-1(商品名:富士写真フィルム株式会社製、ケイ酸ナトリウム水溶液)の10倍希釈液で25℃において60秒間現像し感度を測定した。この時の適正露光時間としては濃度差0.15のグレースケールで7段が完全にクリアとなる点とした。また現像許容性はDP-1の10倍希釈液で25℃において濃度差0.15のグレースケールでクリア一段数が一段以内の変化を起す時間とした。

第1表にテトラヒドロ無水フタル酸の含有量を変化させたときの感度及び現像許容性を示す。

第1表 テトラヒドロ無水フタル酸の添加量と感度及び現像許容性

| テトラヒドロ無水フタル酸 | 適正露光時間(感度) | 現像許容性 |
|--------------|------------|-------|
| 0g<br>(比較例)  | 120秒       | 5分以内  |
| 0.05g        | 80秒        | "     |
| 0.075g       | 50秒        | "     |
| 0.10g        | 40秒        | "     |
| 0.125g       | 35秒        | "     |

この様にテトラヒドロ無水フタル酸を加えるこ

7

とによつて現像許容性を損わず、感度を3倍まで上げることができた。

#### 実施例 2

実施例1のテトラヒドロ無水フタル酸の代りに無水マレイン酸、無水コハク酸と無水フタル酸をそれぞれ0.10g使用したことの他は実施例1とまったく同様にして行い適正露光時間を求めた。適正露光時間は無水マレイン酸0.10gで80秒、無水コハク酸0.10gで60秒、そして無水フタル酸0.10gで80秒であつた。

#### 実施例 3

厚さ0.24mmの2Sアルミニウム板を80℃に保つた第3リン酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬して脱脂し、ナイロンブラシで秒目立てした後アルミン酸ナトリウムで約10秒間エツチングして、硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマット処理を行つた。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度2A/dm<sup>2</sup>において2分間陽極酸化を行いアルミニウム板Ⅱを作製した。

このアルミニウム板Ⅱに次の感光液を塗布し、

8

100℃で2分間乾燥させた。

ナフトキノン-1,2-ジアジド 0.50g

5-スルホニルクロライドとピロガロ

ロール-アセトン樹脂とのエステル

化物

クレゾールノボラック樹脂 1.00g

テトラヒドロ無水フタル酸 0.125g

オイルブルー#603 0.01g

(オリエント化学工業株式会社製)

10 エチレンジクロライド 1.0g

酢酸2-メトキシエチル 1.0g

乾燥後の塗布重量は1.20g/cm<sup>2</sup>であつた。この

感光性平版印刷版の適正露光時間と現像許容性を実施例1と同様にして調べてみたところ適正露光

15 時間は120秒で、現像許容性は10分以内であつた。なお比較のためテトラヒドロ無水フタル酸

を加えない場合の適正露光時間は160秒で、現

像許容性は10分以内であつた。この様にテトラ

ヒドロ無水フタル酸を加えることによつて現像許

20 容性を損わず感度を1.5倍に高めることが出来た。